

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-198944  
(P2000-198944A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000. 7. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 C 1/40		C 0 9 C 1/40	
A 0 1 C 1/00		A 0 1 C 1/00	Z
A 2 3 L 1/275		A 2 3 L 1/275	
A 6 1 K 7/02		A 6 1 K 7/02	P
C 0 9 C 3/06		C 0 9 C 3/06	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-360804

(22) 出願日 平成11年12月20日 (1999. 12. 20)

(31) 優先権主張番号 9 8 1 2 4 4 7 3 - 4

(32) 優先日 平成10年12月23日 (1998. 12. 23)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71) 出願人 591032596

メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ  
ト ベシュレンクテル ハフツング  
Merck Patent Gesell  
schaft mit beschrae  
nkter Haftung  
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム  
シュタット フランクフルター シュトラ  
ーゼ 250

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料混合物

(57) 【要約】

【課題】 高い隠蔽力が顕著で、それが使用されるそれ  
ぞれの系に良好に混合することができ、同時に系中の顔  
料/着色剤の分離が排除される顔料混合物の提供。

【解決手段】 本発明は、1種または2種以上の金属、金  
属酸化物および/または金属硫化物で被覆された $Al_2O_3$   
フレークである成分Aと、特殊効果顔料である成分Bとの  
少なくとも2つの成分を含んでなる顔料混合物、および  
この顔料混合物の、ワニス、塗料、印刷インク、マスタ  
ーバッチ、プラスチックおよび化粧製剤における使用に  
関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1種または2種以上の金属、金属酸化物および／または金属硫化物で被覆された $Al_2O_3$ フレークである成分Aと、特殊効果顔料である成分Bとの少なくとも2つの成分を含んでなる顔料混合物。

【請求項2】 成分Aが $TiO_2$ -および／または $Fe_2O_3$ -被覆 $Al_2O_3$ フレークを含む請求項1に記載の顔料混合物。

【請求項3】 成分Bが1種または2種以上の金属酸化物で被覆された金属小板、グラファイト小板、アルミニウム小板、葉状珪酸塩、1種または2種以上の金属酸化物で被覆されたまたは被覆されていない $Fe_2O_3$ -、 $SiO_2$ -または $TiO_2$ -フレーク、ガラス小板および／またはセラミック小板を含む請求項1または2に記載の顔料混合物。

【請求項4】 成分Aと成分Bとを10：1～1：10の比で混合する請求項1～3のいずれか1項に記載の顔料混合物。

【請求項5】 塗料、ワニス、印刷インク、粉末被覆材料、マスターバッチ、プラスチックにおける、種子を着色するための、化粧製剤における、および食物の価値を引き上げるための請求項1の顔料混合物の使用。

【請求項6】 請求項1の顔料混合物を含んでなる製剤。

【請求項7】 請求項1の顔料混合物およびバインダーを含んでなる顔料製剤であって、実質的に溶媒を含まない流動性顆粒の状態であることを特徴とする顔料製剤。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、1種または2種以上の金属、金属酸化物および／または金属硫化物で被覆された $Al_2O_3$ フレークである成分Aと、特殊効果顔料である成分Bとの少なくとも2つの成分を含んでなる顔料混合物、およびこの顔料混合物の、ワニス、塗料、印刷インク、プラスチックおよび化粧製剤における使用に関する。

### 【0002】

【従来の技術】 血小板状顔料(platelet-shaped pigments)を用いると、隠蔽力と光沢とを同時に満足できる程度に実現することは困難であることが多い。例えば、1種または2種以上の薄い金属酸化物層で覆われた $SiO_2$ フレークまたは雲母小板は干渉色および高い光沢を特徴とするが、同時に、透明基材のために、高度の透明性および従って比較的低い隠蔽力を特徴とする。

【0003】 EP 0 562 329は、酸化鉄被覆雲母顔料と組み合わせて酸化鉄被覆 $SiO_2$ フレークを含む顔料混合物を開示している。

【0004】 DE-A-42, 40, 511は、干渉顔料および血小板状着色顔料からなる顔料混合物を開示している。干渉顔料は、金属酸化物被覆雲母フレークまたは $SiO_2$ フレークを含み、着色顔料は、着色された被覆されていない $SiO_2$ フレークであり得る。この顔料混合物は、被覆材料、印

刷インクまたはプラスチック中に組み込まれる。

### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、比較的高い隠蔽力が顕著で、それが使用されるそれぞれの系に良好に混合することができ、同時に系中の顔料／着色剤の分離が大いに排除される顔料混合物を提供することにある。

### 【0006】

【課題を解決するための手段】 驚くべきことに、前述の不利点を有さない顔料混合物が発見された。本発明の顔料混合物は、1種または2種以上の金属、金属酸化物および／または金属硫化物で被覆された $Al_2O_3$ フレークである成分Aと、1種または2種以上の特殊効果顔料である成分Bとの少なくとも2つの成分からなる。特殊効果顔料を被覆 $Al_2O_3$ フレークと混合することにより、それらが用いられる系に多重増幅効果(multiple flop)を与えることができ、着色効果が強化され、新しい着色効果が達成される。

【0007】 本発明は、このように、1種または2種以上の金属、金属酸化物および／または金属硫化物で被覆された $Al_2O_3$ フレークである成分Aと、1種または2種以上の特殊効果顔料である成分Bとの少なくとも2つの成分を含んでなる顔料混合物を提供する。

【0008】 本発明は同様に、本発明の顔料混合物を含んでなる塗料、ワニス、印刷インク、プラスチック、農業用フィルムおよび化粧製剤のような製剤を提供する。

【0009】 被覆 $Al_2O_3$ フレークは、特殊効果顔料と任意の比で混合することができる。好ましくは、成分Aと成分Bとの比は1：10～10：1、特に3：1～5：1である。

### 【0010】

【発明の実施の形態】 フレーク状の被覆酸化アルミニウムは、例えば、Merck KGaAからXirallic(登録商標)の商品名で市販されている。

【0011】 粒径が $10\mu m$ より大きく扁平率(粒径／厚さ)が5～10である六角フレーク状の $\alpha-Al_2O_3$ がJP 1112 39/1982(公開番号)から知られている。

【0012】 特許出願公告No. 72527/1991は、平均粒径が $0.5\sim 3\mu m$ であるフレーク状の $\alpha-Al_2O_3$ を開示している。

【0013】 JP 39362/1992(公開番号)は、平板中に伸びるc軸に垂直な平面を有する六角結晶系の平板板粒子の形状の $Al_2O_3$ を記載している。

【0014】 好ましい $Al_2O_3$ フレークは、U.S. 5, 702, 519から知られている酸化アルミニウム(主成分として)と二酸化チタン(微量成分として)とからなるフレークである。これらの $Al_2O_3$ フレークは、水溶性アルミニウム塩およびチタニウム塩の均一水溶液から、アルカリ金属硫酸塩のようなアルカリ金属塩およびリン酸またはリン酸塩を含む水溶液の存在下におけるアルカリ炭酸塩水溶液を用いる加水分解、蒸発による乾燥(加熱による脱

水)、および溶融塩処理により調製される。

【0015】 $Al_2O_3$ フレークには、1種または2種以上の金属酸化物層が設けられている。適当な金属酸化物または金属酸化物混合物の例は、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄( $Fe_2O_3$ および/または $Fe_3O_4$ )および/または酸化クロム、特に、 $TiO_2$ および/または $Fe_2O_3$ である。 $Al_2O_3$ フレークは、真珠光沢顔料と同様な方法で被覆することができる。金属酸化物による被覆は、加熱またはアルカリによる金属塩の加水分解によって水和金属酸化物を沈殿させた後に焼成するような既知の方法により達成することができる。

【0016】 $Al_2O_3$ フレークは、例えば、クロム、ニッケル、銀、ビスマス、銅、錫またはハステロイから選択される金属または金属合金の1または2以上の層で被覆することもできる。金属硫化物で被覆される $Al_2O_3$ フレークは、例えば、タングステン、モリブデン、セリウム、ランタンまたは希土類元素の硫化物で被覆される。

【0017】 $Al_2O_3$ フレークは、湿式化学被覆、CVDまたはPVDプロセスにより被覆することができる。

【0018】本発明の顔料混合物用の成分Bとして好適な着色剤は、効果顔料分野の当業者に知られている全ての特殊効果顔料であり、その例は、アルミニウム、銅、亜鉛、錫およびそれらの合金のような金属効果顔料である。アルミニウムおよび金青銅合金で、特に粒径が2~4  $\mu m$ のものが好ましく挙げられる。

【0019】本発明の顔料混合物は、好ましくは、被覆されていないおよび被覆されている血小板状酸化鉄、アルミニウムフレークまたは被覆アルミニウムフレークを含む。この種の特殊効果顔料は、BASFからPaliocrom (登録商標)の名称で、Eckart-WerkeからStapa (登録商標)の名称で、およびFlex CompanyからChromaFlair (登録商標)の名称で販売されている。以下の顔料を挙げるべきである：真珠光沢顔料、 $TiO_2$ や $Fe_2O_3$ のような金属酸化物の1種または2種以上で被覆された $TiO_2$ フレークまたは $SiO_2$ フレーク、例えば、グラファイト小板、1種または2種以上の金属酸化物で被覆された $BiOCl$ またはガラスフレーク、液晶ポリマー粒子(LCP)、ホログラフィー顔料および多層顔料。

【0020】真珠光沢顔料、1種または2種以上の金属酸化物で被覆された雲母フレーク顔料は、例えば、Darmstadt在のMerck KGaAから、Iriodin (登録商標)、Afflair (登録商標)およびTimiron (登録商標)の商品名で得ることができる。後者の顔料は、例えば、ドイツ特許および特許出願14 67 468、19 59 998、20 09 566、22 14 545、22 15 191、22 44 298、23 13 331、25 22 572、31 37 808、31 37 809、31 51 343、31 51 354、31 51 355、32 11 602および32 53 017から知られている。特に、 $TiO_2$ および/または $Fe_2O_3$ で被覆された雲母顔料が用いられる。葉状珪酸塩としては、天然および合成の両方の雲母が好適である。

【0021】さらに、本発明の顔料混合物は、有機または無機着色剤、チキントロピー剤、湿潤剤、分散剤、水、有機溶媒または溶媒混合物などを含むことができる。

【0022】本発明の顔料混合物は、取り扱いが簡単で容易である。顔料混合物は、単にそれを攪拌することにより、使用される系中に組み込むことができる。顔料の労力のかかる粉碎および分散は必要無い。

【0023】本発明の顔料混合物は、被覆材料、印刷インク、プラスチック、農業用フィルム、ボタンペーストの着色、種子の被覆、食物の着色、薬剤または化粧品製剤の被覆のために用いることができる。顔料混合物が着色のために用いられるの系中の顔料混合物の濃度は、系の合計固形物顔料を基準にして、通常、0.01~50重量%、好ましくは0.1~5重量%である。この含量は、通常、特定の用途に依存する。

【0024】本発明の顔料混合物を0.1~50重量%、特に0.5~7重量%含むプラスチックは、特別の光沢効果が顕著であることが多い。

【0025】被覆分野、特に自動車仕上剤において、顔料混合物は、0.5~10重量%の量で用いられる。被覆 $Al_2O_3$ フレークが成分B、特に被覆 $SiO_2$ フレークまたは被覆雲母小板と混合される割合は、所望の效果に依存する。 $Al_2O_3$ フレークは、好ましくは、1:10~10:1、特に3:1の割合で成分Bと一緒に用いられる。

【0026】被覆材料において、本発明の顔料混合物は、単層被覆(単層被覆系または2層被覆系のベースコート)により所望の色増幅効果(colour flop effect)が得られるという利益を有する。この色増幅は、拡散光下においても顕著である。被覆 $Al_2O_3$ フレークではなく干渉顔料を含む被覆と比較して、本発明の顔料混合物を用いる被覆は、より顕著な深さ効果および光輝効果ならびに強力な色増幅も示す。

【0027】バインダー系の着色において、例えば、凹版、オフセットもしくはスクリーン印刷用の塗料および印刷インク、被覆 $Al_2O_3$ フレークとEckart-WerkeからのStapa (登録商標)-アルミニウムおよび金青銅ペーストとからなる顔料混合物が特に好適であるとわかった。顔料混合物は、2~50重量%、好ましくは5~30重量%、特に8~15重量%の量で印刷インク中に組み込まれる。成分Aと成分Bとの混合比は、好ましくは、1:10~10:1の範囲にある。本発明の顔料混合物を含む印刷インクは、より純度の高い色相を示し、それらの良好な粘度値により印刷性が優れている。

【0028】本発明は、同様に、被覆 $Al_2O_3$ フレーク、効果顔料、バインダーおよび、要すれば添加剤を含んでなり、実質的に溶媒を含まず流動性の顆粒の状態である顔料製剤を提供する。そのような顆粒は、95重量%までの顔料混合物を含む。本発明の顔料混合物が、添加剤を用いてまたは用いないで、バインダーとおよび水および

／または有機溶媒とでペーストにされ、次にペーストが実質的に乾燥され緻密粒状、例えば、顆粒、ペレット、ブリケット、マスターバッチまたは錠剤にされる顔料製剤は、印刷インク用の前駆体として特に好適である。

【0029】本発明は、すなわち、本発明の顔料混合物

#### 実施例1：塗料

以下の成分からなる製剤：

粒径5～60 $\mu$ mのFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -被覆Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> フレーク (Merck KGaA製)	2.50%
モナストラル (Monastral) グリーン6Yspec. (Zeneca製)	1.50%
カボキシト (Cappoxyt) イエロー4214 (Capelle製)	0.50%
顔料級カーボンブラックFW200 (Degussa製)	0.03%
Dollaraluminum Alplate7620NS (Alcan Toyo Europe製)	0.40%

固形物含量が19%の塗料ベース (アクリレート-メラミン) および希釈混合物：残部

#### 実施例2：凹版印刷

下記成分からなる印刷インク：

Gebrueder Schmidtからの固形物含量が約20%であるニトロセルロース系バインダー-95MB011 70g  
Cromal IV (Eckart製) AL 14-18 $\mu$ mの15gと、粒径5～60 $\mu$ mのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-被覆Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレークの15gとからなる顔料 30g

1-エトキシ-2-プロパノール 30g

#### 実施例3：プラスチック

ポリスチレン顆粒1kgを、接着剤5gを用いてタンブラーミキサー中において均一に湿潤させる。次に、粒径5～60 $\mu$ mのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-被覆Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレーク35gおよびIridin (登録商標) 121 (ドイツ国Darmstadt在のMerck KGaAから得られる粒径5～20 $\mu$ mのTiO<sub>2</sub>-被覆雲母顔料) 7gを添加し、成分を2分間混合する。

【0032】これらの顆粒を、一般的条件下に、射出成形機において加工して、4×3×0.5cmの小さな段付きプレート (small stepped plates) を形成する。小さな段付きプレートは光沢が顕著である。

#### 実施例4：アイシャドウ

##### 相A

粒径5～60 $\mu$ mのTiO<sub>2</sub>-被覆Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレーク (Merck KGaA製) 15.00%

Timiron (登録商標) Super Blue (Merck KGaAから得られる粒径10～60 $\mu$ mのTiO<sub>2</sub>-被覆雲母) 15.00%

タルク 49.50%

Solanum Tuberosum (ジャガイモ澱粉) 7.50%

ステアリン酸マグネシウム 2.50%

##### 相B

を含む製剤も提供する。

【0030】以下の実施例は本発明を説明するものであるが、限定するものではない。

【0031】

#### 【実施例】

ステアリン酸イソプロピル 9.14%

パルミチン酸セチル 0.53%

鉱油 0.53%

香料 0.21%

防腐剤 0.11%

相Aの構成成分を一緒にし、プレミックスに調製する。溶融相Bを、次に、攪拌下に粉末混合物に滴下する。粉末を40～50バールで加圧する。

#### 実施例5：シャワーゲル

##### 相A

粒径5～60 $\mu$ mのTiO<sub>2</sub>-被覆Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレーク (Merck KGaA製) 0.10%

Timiron (登録商標) Super Blue (Merck KGaAから得られる粒径10～60 $\mu$ mのTiO<sub>2</sub>-被覆雲母) 0.10%

キサントランガム 0.75%

水 100.00%にする量

##### 相B

デシルグリコシド 20.00%

テキサポン (Texapon) ASV 6.65%

(ラウレス硫酸ナトリウム、ラウレス硫酸マグネシウム、ラウレス8-硫酸ナトリウム、ラウレス8-硫酸マグネシウム、オレス硫酸ナトリウム)

防腐剤 0.20%

香料 0.50%

##### 相C

クエン酸 0.15%

水 10.00%

相Aについて、顔料を水中で攪拌する。キサントランガムを攪拌下にゆっくり分散させ、混合物をガムが溶解するまで攪拌する。相Bと相Cとを順次添加し、成分の全てが均質分散するまで攪拌を続ける。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>

C 0 9 D 7/12

201/00

識別記号

F I

C 0 9 D 7/12

201/00

ターマコード (参考)

Z

# BEST AVAILABLE COPY

(71)出願人 591032596

Frankfurter Str. 250,  
D-64293 Darmstadt, Fed  
eral Republic of Ge  
rmany

(72)発明者 ブファフ ゲルハルト

ドイツ連邦共和国 64271 ダルムシュタ  
ット メルク カーゲーアーアー内

(72)発明者 ショーエン ザービン

ドイツ連邦共和国 64271 ダルムシュタ  
ット メルク カーゲーアーアー内

(72)発明者 西間木 敦子

ドイツ連邦共和国 64271 ダルムシュタ  
ット メルク カーゲーアーアー内